



12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21) Numéro de dépôt: 92106370.7

51) Int. Cl. 5: H01L 39/24

22) Date de dépôt: 13.04.92

30) Priorité: 16.04.91 FR 9104629

43) Date de publication de la demande:  
21.10.92 Bulletin 92/43

84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC  
NL PT SE

71) Demandeur: GEC ALSTHOM SA  
38, avenue Kléber  
F-75116 Paris(FR)

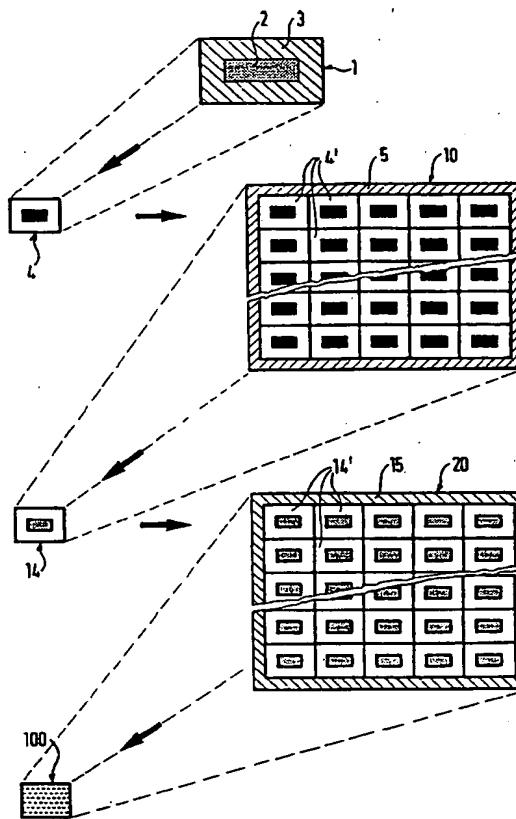
72) Inventeur: Dubots, Patrick  
1, Chemin de Gaillarbois  
F-78640 Neauphle le Chateau(FR)  
Inventeur: Legat, Denis  
4, Square de la Beauce  
F-91090 Lisses(FR)

74) Mandataire: Weinmiller, Jürgen et al  
Lennéstrasse 9 Postfach 24  
W-8133 Feldafing(DE)

54) Procédé de fabrication d'un brin multifilamentaire à base d'oxydes supraconducteurs et brin obtenu par ce procédé.

57) Procédé de fabrication d'un brin multifilamentaire (100) à base d'oxydes supraconducteurs, procédé selon lequel on effectue les opérations suivantes :

- on réalise un "étage 0" en introduisant une poudre desdits oxydes, dans un tube métallique (3) de section rectangulaire ou carrée, on fait subir à ce tube une transformation mécanique pour réduire ses cotes transversales tout en maintenant son profil, et on le tronçonne en tiges de courte longueur,
- on réalise un "étage 1" en juxtaposant lesdites tiges de courte longueur dans un conteneur métallique (5) de profil transversal rectangulaire, et on effectue la même transformation mécanique et le même tronçonnage que pour ledit "étage 0",
- on réalise des "étages 2, 3...n", comme ledit "étage 1",
- on traite thermiquement "l'étage n" pour friter ladite poudre.



La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un brin multifilamentaire à base d'oxydes supraconducteurs, ainsi qu'un brin obtenu par ce procédé.

Les brins supraconducteurs à base d'oxydes à haute température critique sont classiquement réalisés de la manière suivante : De la poudre d'oxyde est introduite dans un tube métallique en alliage CuAl ou en argent, et l'ensemble est co-transformé par extrusion, étirage, tréfilage, ou martelage, puis laminage ou pressage. On obtient ainsi un brin monofilamentaire, à section cylindrique ou rectangulaire, dont les propriétés supraconductrices sont optimisées par un traitement thermique final.

Pour fabriquer des brins multifilamentaires, on part de tiges monofilamentaires, de section transversale choisie hexagonale, obtenues comme les brins monofilamentaires précédents ; on empile ces tiges dans un conteneur, leur section leur permettant d'aboutir à un remplissage maximum de ce conteneur. L'ensemble est co-transformé par les opérations mécaniques déjà mentionnées. Le processus complet est répété autant de fois que c'est nécessaire.

On constate que de tels brins multifilamentaires supraconducteurs ont des capacités de transport de courant limitées. Les sources de limitations dans ces brins sont multiples car, aux limitations propres aux céramiques d'oxydes supraconducteurs (liens faibles entre les grains, oxygénéation...) s'ajoutent deux limitations propres à la multifilamentarisation. D'une part, les techniques utilisées, étirage, tréfilage, martelage, ne permettent pas de densifier suffisamment la poudre d'oxydes avant le traitement thermique final, ce qui se traduit par des fissurations infranchissables par le courant. D'autre part, ces procédés ne permettent pas de conférer aux filaments une section anisotrope. Or il a été montré que celle-ci est nécessaire à l'obtention de bonnes performances.

La présente invention a pour but de mettre en oeuvre un procédé de fabrication de brins multifilamentaires supraconducteurs à haute température critique permettant d'améliorer la densification de la poudre et de conférer une certaine anisotropie au matériau supraconducteur.

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication d'un brin multifilamentaire à base d'oxydes supraconducteurs, procédé selon lequel on effectue les opérations suivantes :

- on réalise un "étage 0" en introduisant dans un tube métallique une poudre desdits oxydes, on fait subir à ce tube une transformation mécanique pour réduire ses cotes transversales, et on le tronçonne en tiges de courte longueur,
- on réalise un "étage 1" en juxtaposant lesdites tiges de courte longueur dans un conte-

neur métallique, et on effectue la même transformation mécanique et le même tronçonnage que pour ledit "étage 0",

- on réalise des "étages 2, 3...n", comme ledit "étage 1",
- on traite thermiquement "l'étage n" pour friter ladite poudre, procédé caractérisé par le fait que ledit tube de "l'étage 0" et ledit conteneur des "étages 1, 2...n-1" ont une section transversale rectangulaire ou carrée et que, au niveau de chaque "étage" jusqu'à "l'étage n-1" ladite transformation mécanique pour réduire les cotes transversales est un étirage au travers d'une filière à galets assurant le maintien d'un profil transversal rectangulaire ou carré, le conteneur de "l'étage n" ayant au moins une section transversale interne rectangulaire ou carrée.

De préférence le conteneur de "l'étage n" est extérieurement cylindrique pour que soient facilitées des opérations supplémentaires ultérieures de tréfilage et de torsadage.

Le matériau du conteneur d'un "étage" dépend de la nature de matériau de "l'étage" précédent.

Selon un premier mode de réalisation ledit tube de "l'étage 0" est en argent, les conteneurs des "étages 1 à n-1" sont en argent, et le conteneur de "l'étage n" est en argent ou en alliage de cuivre et d'aluminium.

Selon un second mode de réalisation ledit tube de "l'étage 0" est en argent, les conteneurs des "étages 1 à n-1" sont en alliage de cuivre et d'aluminium et le matériau du conteneur de "l'étage n" est choisi parmi le cuivre, un alliage de cuivre et d'aluminium, l'acier inoxydable.

Selon un troisième mode de réalisation ledit tube de "l'étage 0" et les conteneurs des "étages 1 à n-1" sont en alliage de cuivre et d'aluminium et le matériau du conteneur de "l'étage n" est choisi parmi le cuivre, un alliage de cuivre et d'aluminium, l'acier inoxydable.

La présente invention a également pour objet un brin multifilamentaire obtenu par le procédé précédent, caractérisé par le fait qu'il comporte une pluralité de filaments supraconducteurs, présentant un facteur de forme supérieur ou égal à 4. (On appelle facteur de forme le rapport longueur/largeur de la section transversale des filaments).

Quels que soient les modes de réalisation, le procédé selon l'invention utilise des brins monofilamentaires à section rectangulaire ou carrée pour la réalisation des brins multifilamentaires, et met en oeuvre une filière à galets qui maintient la section rectangulaire ou carrée des filaments pendant tout le processus jusqu'au dernier étage. Ces caractéristiques permettent de favoriser la densification de la poudre et sa texturation lors du traitement de

frittage. Ceci permet de limiter la formation des microfissures aux joints des grains lors du frittage, et donc d'accroître sensiblement la capacité de transport du courant de ces brins.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront au cours de la description suivante d'un mode de réalisation donné à titre illustratif mais nullement limitatif.

Dans le dessin annexé apparaît très schématiquement en coupe l'évolution d'un brin multifilamentaire au cours de quelques phases du procédé selon l'invention. Les dimensions et les échelles ne sont pas du tout respectées sur le schéma.

On voit dans la figure 1 "l'étage 0" référencé 1. Un tube 3 en argent, de section rectangulaire est rempli de poudre 2 d'oxyde  $YBa_2Cu_3O_7$ . Après étirage dans une filière à galets, on obtient un brin monofilamentaire 4 où le filament central a alors les dimensions  $0,6 \times 1,2$  mm et le tube extérieur les dimensions  $1 \times 2$  mm. Le filament central est entouré d'une gaine d'oxyde d'argent de 60 microns d'épaisseur.

Le brin 4 est tronçonné en 50 tiges 4' empilées en cinq rangées de dix dans un conteneur 5 en alliage de cuivre et d'aluminium de section carrée, de côté intérieur 10 mm et de côté extérieur 12 mm. On a ainsi réalisé "l'étage 1" référencé 10.

On effectue un nouvel étirage dans une filière à galets maintenant un profil rectangulaire et on obtient un brin multifilamentaire 14 de cotes  $0,6 \times 1,2$  mm.

Ce brin comporte 50 filaments supraconducteurs de dimensions transversales  $30 \times 120$  micromètres, soit un facteur de forme de 4.

On peut augmenter le facteur de forme des filaments en recommençant le processus pour réaliser un "étage 2" référencé 20 avec un conteneur 15 en alliage de cuivre et d'aluminium. Pour cela, on stoppe la fabrication du brin 14 lorsqu'il présente les cotes transversales de  $1 \times 2$  mm ; on le tronçonne en 50 tiges 14' empilées en cinq rangées de 10 dans un conteneur 15 en alliage de cuivre et d'aluminium de section carrée de cotes intérieures 10 mm et de cotes extérieures 12 mm.

On effectue un nouvel étirage dans une filière à galets maintenant un profil rectangulaire et on obtient un brin multifilamentaire 100. Le brin, de section  $1,2 \times 2,4$  mm compte 2500 filaments supraconducteurs de dimensions  $5 \times 40$  micromètres, soit un facteur de forme de 8, ce qui est sensiblement supérieur aux facteurs de forme de 2 à 3 classiquement obtenus dans les brins multifilamentaires.

Le facteur de forme élevé permet de multiplier par un facteur au moins égal à 3 la densité de courant critique dans le filament supraconducteur, et dépasser ainsi les  $3000 \text{ A/cm}^2$  à 77K.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'un brin multifilamentaire à base d'oxydes supraconducteurs, procédé selon lequel on effectue les opérations suivantes :
  - on réalise un "étage 0" en introduisant dans un tube métallique une poudre desdits oxydes, on fait subir à ce tube une transformation mécanique pour réduire ses cotes transversales, et on le tronçonne en tiges de courte longueur,
  - on réalise un "étage 1" en juxtaposant lesdites tiges de courte longueur dans un conteneur métallique, et on effectue la même transformation mécanique et le même tronçonnage que pour ledit "étage 0",
  - on réalise des "étages 2, 3...n", comme ledit "étage 1",
  - on traite thermiquement "l'étage n" pour friter ladite poudre, procédé caractérisé par le fait que ledit tube de "l'étage 0" et ledit conteneur des "étages 1, 2...n-1" ont une section transversale rectangulaire ou carrée et que, au niveau de chaque étage jusqu'à "l'étage n-1", ladite transformation mécanique pour réduire les cotes transversales est un étirage au travers d'une filière à galets assurant le maintien d'un profil transversal rectangulaire ou carré, le conteneur de "l'étage n" ayant au moins une section transversale interne rectangulaire ou carrée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le conteneur de "l'étage n" est extérieurement cylindrique.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit tube de "l'étage 0" est en argent, que les conteneurs des "étages 1 à n-1" sont en argent, et que le conteneur de "l'étage n" est en argent ou en alliage de cuivre et d'aluminium.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit tube de "l'étage 0" est en argent, que les conteneurs des "étages 1 à n-1" sont en alliage de cuivre et d'aluminium et que le matériau du conteneur de "l'étage n" est choisi parmi le cuivre, un alliage de cuivre et d'aluminium, l'acier inoxydable.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que ledit tube de "l'étage 0" et les conteneurs des "étages 1 à n-1" sont

en alliage de cuivre et d'aluminium et que le matériau du conteneur de "l'étage n" est choisi parmi le cuivre, un alliage de cuivre et d'aluminium, l'acier inoxydable.

5

6. Brin obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comporte une pluralité de filaments supraconducteurs présentant un facteur de forme supérieur ou égal à 4.

10

15

20

25

30

35

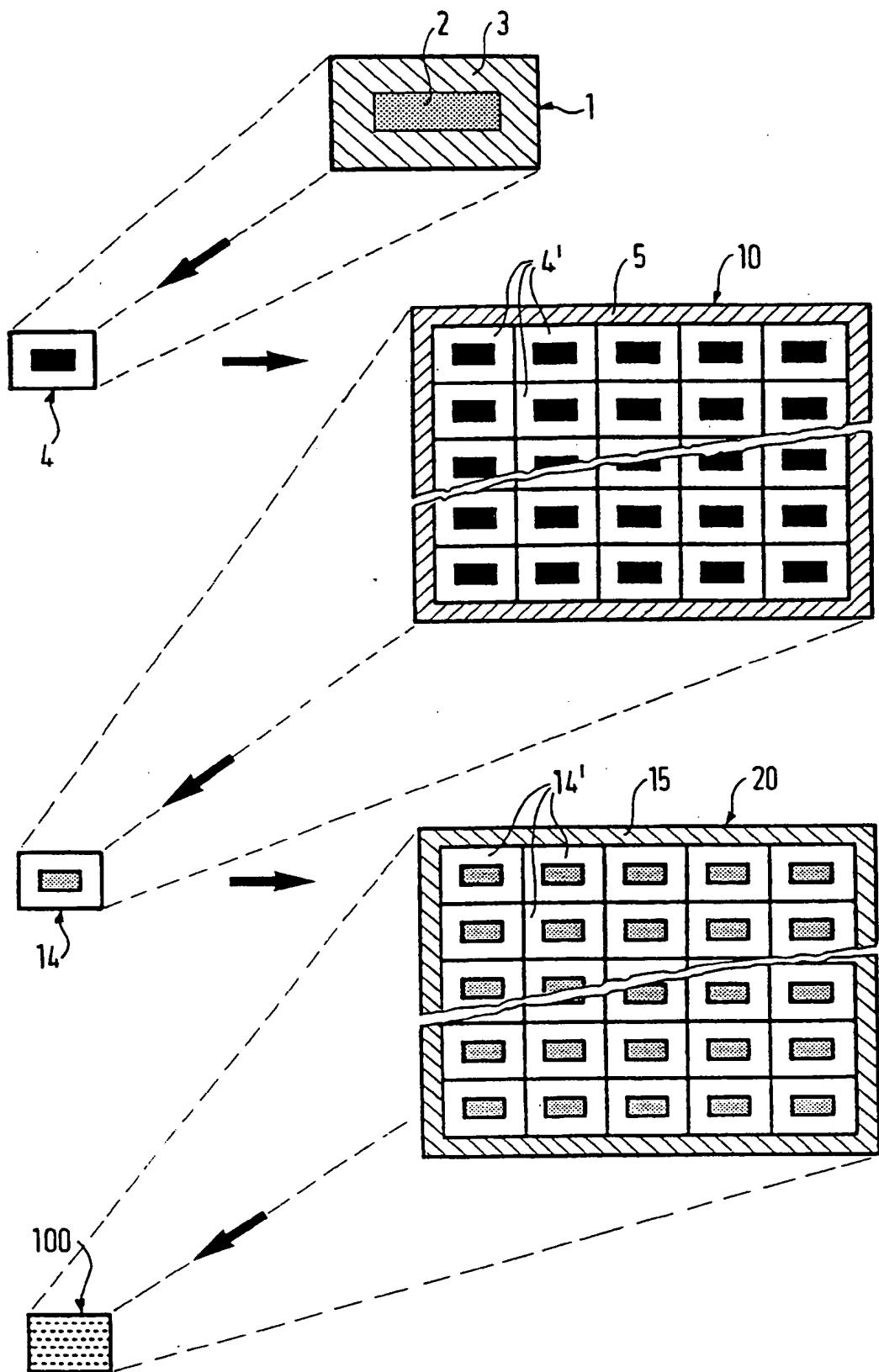
40

45

50

55

4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑫ DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑬ Numéro de dépôt: 92106370.7

⑬ Int. Cl. 5: H01L 39/24

⑭ Date de dépôt: 13.04.92

⑮ Priorité: 16.04.91 FR 9104629

38, avenue Kléber  
F-75116 Paris(FR)

⑯ Date de publication de la demande:  
21.10.92 Bulletin 92/43

⑰ Inventeur: Dubots, Patrick  
1, Chemin de Gaillarbois  
F-78640 Neauphle le Chateau(FR)  
Inventeur: Legat, Denis  
4, Square de la Beauce  
F-91090 Lisses(FR)

⑱ Date de publication différée du rapport de  
recherche: 03.02.93 Bulletin 93/05

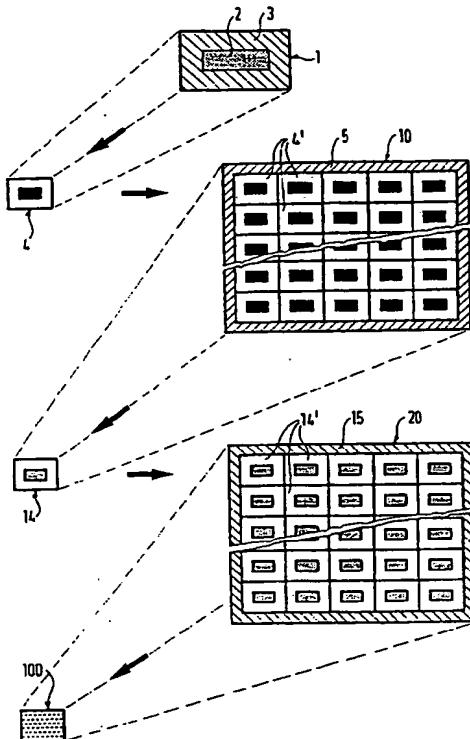
⑲ Mandataire: Weinmiller, Jürgen et al  
Lennéstrasse 9 Postfach 24  
W-8133 Feldafing(DE)

⑳ Demandeur: GEC ALSTHOM SA

⑳ Procédé de fabrication d'un brin multifilamentaire à base d'oxydes supraconducteurs et brin obtenu par ce procédé.

⑳ Procédé de fabrication d'un brin multifilamentaire (100) à base d'oxydes supraconducteurs, procédé selon lequel on effectue les opérations suivantes :

- on réalise un "étage 0" en introduisant une poudre desdits oxydes, dans un tube métallique (3) de section rectangulaire ou carrée, on fait subir à ce tube une transformation mécanique pour réduire ses cotes transversales tout en maintenant son profil, et on le tronçonne en tiges de courte longueur,
- on réalise un "étage 1" en juxtaposant lesdites tiges de courte longueur dans un conteneur métallique (5) de profil transversal rectangulaire, et on effectue la même transformation mécanique et le même tronçonnage que pour ledit "étage 0",
- on réalise des "étages 2, 3...n", comme ledit "étage 1",
- on traite thermiquement "l'étage n" pour friter ladite poudre.





# Office européen des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

**Numéro de la demande**

EP 92 10 6370

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CL.5)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	EP-A-0 401 461 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO) * page 3, ligne 30 - ligne 39 * * page 4, ligne 5 - ligne 10 * * page 5, ligne 20 - ligne 31 * * revendications 1-12 * ---	1-6	H01L39/24
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 186 (E-752) & JP-A-10 12 415 ( FUJIKURA ) * abrégé * ---	1,3-6	
A	EP-A-0 305 820 (THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) * page 3, ligne 9 - ligne 37 * * revendications 1-13; figures 1-2 * -----	1,3-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.5)
			H01B H01L

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>	Date d'achèvement de la recherche <b>04 DECEMBRE 1992</b>	Examinateur <b>HAMMEL E.J.</b>
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>		
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arière-plan technologique	D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire	A : membre de la même famille, document correspondant	

**CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES**

X : particulièrement pertinent à lui seul  
 Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  
 A : arrière-plan technologique  
 O : divulgation non-écrite  
 P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention  
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  
D : cité dans la demande  
L : cité pour d'autres raisons

---

A : membre de la même famille, document correspondant